Beitrag

zur

Kenntniss der Triphenylmethanderivate.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doctorwürde

der

hohen philosophischen Fakultät

der

königlichen Friedrich-Alexander-Universität zu Erlangen

eingereicht

von

Eduard Kock
aus Coesfeld i. W.

Erlangen 1887.
Druck der Universitäts-Buchdruckerei von E. Th. Jacob.

Beitrag

zur

Kenntniss der Triphenylmethanderivate.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doctorwürde

der

hohen philosophischen Fakultät

der

königlichen Friedrich-Alexander-Universität zu Erlangen

eingereicht

von

Eduard Kock
aus Coesfeld i. W.

Erlangen 1887.

Druck der Universitäts-Buchdruckerei von E. Th. Jacob.

Nachstehende Arbeit wurde im hiesigen Universitätslaboratorium ausgeführt.

Möge es mir gestattet sein, meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Professor Dr. O. Fischer, für die vielfache liebenswürdige Unterstützung, welche er mir während der Ausführung der Arbeit zu Theil werden liess, hiermit meinen innigsten Dank auszusprechen.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41546422_0169

Für die Bildung von amidirten Triphenylmethanen sind bisher folgende synthetische Methoden bekannt:

1) Einwirkung von Alkoholen (Benzhydrol, Benzylalkohol) auf Aniline.

2) Als Reaktion von allgemeiner Bedeutung die Einwirkung von Aldehyden (Benzaldehyd) auf Aniline (Monomethyl- und Dimethylanilin).

3) Einwirkung von Säureanhydriden (Benzoesäureanhydrid, Phtalsäureanhydrid) auf Aniline.

4) Einwirkung von Chloriden der Kohlenwasserstoffe (Benzalchlorid, Benzotrichlorid) auf Anilin.

5) Einwirkung von Säurechloriden (Kohlenoxychlorid, Benzylchlorid) auf Aniline; hierbei kann entweder unter Austritt von Wasser ein Kohlenwasserstoff oder unter Austritt von Salzsäure ein Keton entstehen.

Das Triphenylmethan wurde von Kékulé und Franchimont bei der Zersetzung von Benzalchlorid mit Quecksilberdiphenyl entdeckt. Von seinen Darstellungsmethoden ist die nach Friedel und Crafts die gebräuchlichste, da sie wegen ihrer ergiebigen Ausbeute und wegen der billig zu beschaffenden Ausgangsmaterialien vor anderen den Vorzug verdient. Als eine neue Synthese möge die vor Kurzem von H. Griepentrog[1]) veröffentlichte Mittheilung erwähnt sein, der dasselbe durch längeres Erhitzen von Benzol, Benzaldehyd und Chlorzink auf 250—270° erhielt:

$$C^6H^5 . CHO + 2C^6H^6 = OH^2 + CH(C^6H^5)^3.$$

Ebenso gewann er aus Toluol und Benzaldehyd das Ditolylphenylmethan $CH . C^6H^5 : (C^6H^4 . CH^3)^2$.

---

1) Berichte 19, 1876.

In Eisessig gelöst und mit Chromsäure oxydirt liefert das Triphenylmethan das Triphenylcarbinol

$$C \equiv (C^6H^5)^3 \\ - OH$$

Eigenthümlich ist das Verhalten des Triphenylmethans bei der Nitrirung, insofern hier stets das Trinitroprodukt gebildet wird und es bis jetzt noch nicht gelungen ist, durch direkte Nitrirung ein Mono- oder Dinitroderivat zu erzielen.

Durch Reduktion geht das Trinitrotriphenylmethan in das Paraleukanilin über, dessen salzsaure Lösung bei Luftzutritt erhitzt die schön karmoisinrothe Färbung des Fuchsins annimmt. Ebenso erhält man Paraleukanilin durch Erhitzen von Anilin mit Jodoform oder durch Condensation von salzsaurem Anilin mit p-Nitrobenzaldehyd und Reduktion des erhaltenen Paranitrodiamidotriphenylmethans.

Das Diamidotriphenylmethan, erhalten aus salzsaurem Anilin und Benzaldehyd, gibt durch Oxydation ein prächtiges Violett. Das Monamidotriphenylmethan ist kaum noch zur Farbstoffbildung befähigt; oxydirt man es mit Chloranil, so resultirt eine schmutzig gelbe Farbe, welche wenig Affinität zur Faser zeigt. Es entsteht beim längeren Erhitzen eines Gemenges von Benzhydrol und salzsaurem Anilin unter Zusatz von Chlorzink [1]).

$$(C^6H^5)^2CH \cdot OH + C^6H^5 \cdot NH^2 \cdot HCl = OH^2 + \\ C\begin{cases} (C^6H^5)^2 \\ -C^6H^4 \cdot NH^2 \cdot HCl \\ H \end{cases}$$

Es wäre hier Einiges über das Wesen der Farbstoffbildung der Triphenylmethanderiväte zu bemerken. Nehmen wir z. B. das Paraleukanilin $CH(C^6H^4 \cdot NH^2)^3$. Seine salzsaure Lösung gibt beim Erhitzen unter Luftzutritt oder auf Zusatz von Oxydationsmitteln das salzsaure Rosanilin.

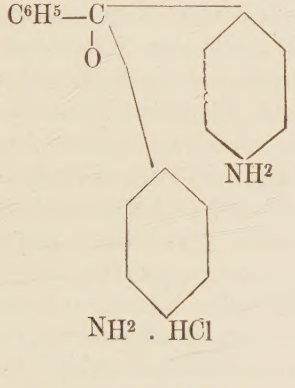
$$C\begin{cases} (C^6H^4 \cdot NH^2)^2 \\ C^6H^4 \cdot NH^2 \\ \| \quad \| \\ \| \quad Cl \end{cases}$$

1) O. Fischer, Annalen 206, 155.

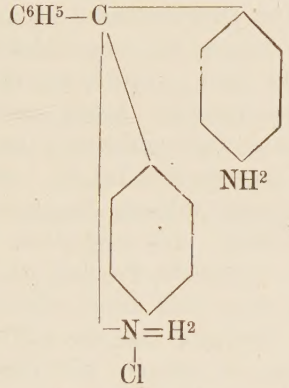
Umgekehrt erhält man aus letzterem wieder durch Zusatz von Alkali das farblose Carbinol

$$C\begin{matrix}(C^6H^4 \,.\, NH^2)^3 \\ OH\end{matrix},$$

wobei also eine Addition von Wasser stattfindet. Häufig fasst man die Carbinole als die Basen der Farbstoffe und letztere als die Salze der Carbinole auf. In Wirklichkeit beruht aber die Farbstoffbildung nicht nur auf einer blossen Salzbildung mit nachfolgender Wasserabspaltung, sondern auf der gleichzeitig stattfindenden Veränderung der Constitution; das dreiwerthige Stickstoffatom geht in ein fünfwerthiges über, die offene Bindung wird in eine ringförmige verwandelt und in Folge dessen besitzen Carbinol und Farbstoff ganz verschiedene Eigenschaften.



Salzsaures Carbinol.



Farbstoff.

Eine merkwürdige Veränderung des Farbenmoleküls bewirkt die theilweise oder vollständige Ersetzung des Amidwasserstoffs durch Alkyle oder Phenyle. So bewirkt der successive Eintritt von CH^3 in das Rosanilin einen Uebergang von Roth durch Rothblau und Rothviolett in Blauviolett, und man erhält als Endprodukt ein hexamethylirtes p-Rosanilin, das Krystallviolett. Durch Einführung von 1, 2 und 3 Phenyl-Gruppen erzielt man einen Uebergang von Roth durch Violett in Blau (Anilinblau). Das Violett des Diamidotriphenylmethans erleidet durch den Eintritt von vier Methyl- oder vier Aethyl-Gruppen eine Veränderung in ein lebhaftes Grün (Malachitgrün und Brillantgrün).

Ebenso beobachtet man eine Veränderung des Farbentones beim Eintritt von Halogenen, von Nitro- oder Amidogruppen in das Phenyl. Solche Farbstoffe gewinnt man am einfachsten durch Condensation von substituirten Aldehyden mit Anilinen; hier sind wegen ihrer Beziehungen zur Rosanilin-Reihe besonders die Derivate des p-Nitro-, p-Amido- und des Dimethyl-p-amidobenzaldehyds zu bemerken. Durch Erwärmen von p-Nitrobenzaldehyd mit salzsaurem Anilin bei Gegenwart von Chlorzink entsteht das vorher erwähnte p-Nitrodiamidotriphenylmethan, eine Base von gelber Farbe, die sich farblos in Säuren löst [1]).

Der Reduktion mit Zinkstaub und Essigsäure unterworfen, geht die Nitrobase über in das p-Leukanilin und dieses durch Oxydation in das p-Rosanilin.

Das Dimethylanilin liefert mit dem p-Nitrobenzaldehyd unter Mitwirkung von Chlorzink leicht bei Wasserbadtemperatur das p-Nitrotetramethyldiamidotriphenylmethan [2]), welches gereinigt schön goldgelbe Blättchen darstellt. In verdünnter schwefelsaurer Lösung mit feingepulvertem Braunstein längere Zeit bei 40 – 50° digerirt, wird es in das entsprechende Carbinol, das sogenannte p-Nitrobittermandelgrün, verwandelt. Aus siedendem Alkohol krystallisirt bildet es kleine goldgelbe Prismen oder grosse granatrothe Rosetten. Seine Salze sind durch eine stark gelbe Nüance ausgezeichnet. Reduzirt man das p-Nitrotetramethyldiamidotriphenylmethan, so entsteht das Tetramethylparaleukanilin. Dieses liefert durch Oxydation einen violettrothen Farbstoff, ein Tetramethylpararosanilin. Die auf der Faser damit erzeugten Farbentöne stehen denen des Methylvioletts nahe.

Die Condensation von p-Nitrobenzaldehyd mit o-Toluidin verläuft leicht und rasch. Das Reaktionsprodukt scheidet sich auf Ammoniakzusatz in Form zitronengelber Flocken ab, welche nur ein geringes Krystallisationsvermögen besitzen. Die Nitroleukobase liefert durch Reduktion das Diortholeukanilin

---

1) Ph. Greif und O. Fischer, Berichte 13, 669.
2) O. Fischer, Berichte 14, 2520.

$$\begin{matrix}(C^6H^3 \,.\, \overset{1}{C}H^3 \,.\, \overset{2}{N}H^2)^2 \\ C\ C^6H^4 \,.\, NH^2 \\ H\end{matrix} \quad ;$$

an der Luft färbt sich dasselbe rasch rosa. Die durch Oxydation daraus entstehende Fuchsin zeigt einen mehr blauen Ton als das Parafuchsin. Ueberhaupt werden durch den Eintritt von Methyl-Gruppen in die Phenyle des Rosanilins die Farbentöne allmählig nach Blau hingezogen.

Der p-Amidobenzaldehyd [1]) vereinigt sich als salzsaures Salz mit aromatischen Aminen unter Wasseraustritt zu Leukobasen:

$$C^6H^4 \,.\, NH^2 \,.\, CHO + 2C^6H^5 \,.\, NH^2 = OH^2 + C\begin{matrix}(C^6H^4.NH^2)^3 \\ H\end{matrix}.$$

Man gelangt so zu denselben Verbindungen, wie sie aus Nitrobenzaldehyden und Aminen durch nachfolgende Reduktion erhalten werden. Ersetzt man das Anilin durch o-Toluidin oder Xylidin, so entstehen die Homologen des Leukanilins, bei Anwendung von Monomethyl- oder Dimethylanilin entstehen die Leukobasen des Methylvioletts. Aus Chloralhydrat und Dimethylanilin erhielt P. Boessneck [2]) ein Condensationsprodukt, das Dimethylamidophenyloxytrichloraethan:

$$C^6H^5 \,.\, N(CH^3)^2 + CCl^3 - C\begin{matrix}/\!/O \\ \backslash H\end{matrix} =$$

$$CCl^3 - C\begin{matrix}/OH \\ -C^6H^4 \,.\, N(CH^3)^2. \\ \backslash H\end{matrix}$$

Dieses lieferte beim Erhitzen mit alkoholischem Kali unter Abspaltung von Chloroform einen Dimethylamidobenzaldehyd:

$$CCl^3 - C\begin{matrix}/OH \\ -C^6H^4 \,.\, N(CH^3)^2 = CCl^3H + C^6H^4\begin{matrix}/COH \\ \backslash N(CH^3)^2.\end{matrix} \\ \backslash H\end{matrix}$$

Die Condensation dieses Aldehyds mit Dimethylanilin gelang; es resultirte hieraus das Hexamethylparaleukanilin, die Stammsubstanz des Methylvioletts, wodurch gleichzeitig

---

1) O. Fischer, Berichte 15, 100.

2) Berichte 18, 1516 und 19, 365.

bewiesen war, dass in diesem Aldehyd die Seitengruppen die p-Stellung einnehmen.

Gehen wir nun zu den Condensationen der Aniline mit ortho- und meta-substituirten Aldehyden über, so sind hier besonders die aus o- und m-Nitrobenzaldehyd dargestellten Triphenylmethanderivate hervorzuheben.

Das o-Nitrotriphenylmethan [1]) erhielt E. Renouf durch Einwirkung von o-Nitrobenzaldehyd auf Anilinsulfat bei Gegenwart von Chlorzink. Seine Leukobase, ein Triamidotriphenylmethan, gibt beim Erhitzen mit Arsensäure auf 150° einen braunen Farbstoff.

O. Fischer und C. Schmidt [2]) gewannen aus o-Nitrobenzaldehyd und Dimethylanilin das Tetramethylorthonitrotriphenylmethan, welches durch Oxydation das Orthonitromalachitgrün liefert; seine Salze zeigen ein intensives Grün mit stark bläulicher Nüance. Das Reduktionsprodukt der Nitroleukobase zeigt merkwürdigerweise gegen verschiedene Oxydationsmittel ein verschiedenes Verhalten. Führt man die Leukobase in die Acetylverbindung über und oxydirt diese in saurer Lösung mit Superoxyden, so erhält man die grüne Acetylverbindung des Carbinols. Die durch Eliminirung des Acetyls gewonnene Farbbase liefert blaugrüne Salze. Hier bewirkt also die in der o-Stellung befindliche Nitro- und ebenso die Amido-Gruppe einen Uebergang von Grün zu Blau, wohingegen die beiden in der m-Stellung (siehe unten) den Farbenton kaum verändern.

Ganz ähnliche Farbstoffe erhält man bei Anwendung von Diaethylanilin; hier tritt das Blau noch stärker hervor.

Aus m-Nitrobenzaldehyd und salzsaurem Anilin erhielten O. Fischer und J. Ziegler [3]) eine Nitrobase, welche durch Reduktion ein isomeres Leukanilin lieferte, von den Entdeckern Pseudoleukanilin benannt. Von dem Leukanilin unterscheidet es sich hinsichtlich der Constitution durch die m-Stellung der einen Amidogruppe. Der durch Oxydation

1) Berichte 16, 1304.
2) Berichte 17, 1889.
3) Berichte 13, 671.

daraus hergestellte Farbstoff ist rein violett und kann zur Unterscheidung des Pseudoleukanilin vom Paraleukanilin dienen. Durch Methylirung der Leukobase und Oxydation erhält man ein reines Grün. In Folge des Eintritts der Methylgruppen macht sich also auch hier derselbe Uebergang von Violett in Grün bemerkbar, wie bei der Ueberführung des Diamidotriphenylmethans in die tetramethylirte Verbindung.

Das Metanitrobittermandelölgrün [1]) entsteht durch Oxydation des aus m-Nitrobenzaldehyd und Dimethylanilin sich bildenden m-Nitrotetramethyldiamidotriphenylmethans. Der Farbstoff und seine Salze zeigen ziemlich übereinstimmende Eigenschaften mit dem Paranitrobittermandelölgrün. Reduzirt man es aber und unterwirft die Leukobase der Oxydation, so erhält man kein Violett, sondern das vorher erwähnte Grün, welches in der Nüance dem Malachitgrün am nächsten steht.

Da meine Condensationsversuche sich ausschliesslich auf substituirte Amidokörper der Metareihe erstrecken, so mögen hier noch die Mittheilungen folgen, welche bisher über derartige Condensationen erschienen sind.

Das Dimethyl-m-toluidin [2]) ist dem Benzaldehyd gegenüber ebenso reaktionsfähig wie das Dimethylanilin; die Condensation geht schon bei Wasserbadtemperatur vor sich. Aber sowohl das hier entstehende Metaditolylphenylmethan

$$\begin{matrix} & (C^6H^3 \,.\, \overset{1}{C}H^3 \,.\, \overset{3}{N}H^2)^2 \\ C & C^6H^5 \\ & H \end{matrix} ,$$

als auch das aus Dimethyl-o-toluidin zu erhaltende Triphenylmethanderivat sind nicht fähig, Farbstoffe zu bilden, ein tiefgreifender Unterschied zwischen Anilin und Toluidinen.

Das Dimethyl-o-toluidin zeigt sich bei der Condensation mit Benzaldehyd viel indifferenter als das Dimethylanilin; selbst beim Erhitzen auf 120—130° findet nur eine mässige Einwirkung statt. Der Versuch, das Dimethyl-p-toluidin mit

1) O. und E. Fischer, Bericht 12, 802.
2) O. Fischer, Bericht 13, 807.

Benzaldehyd zu kondensiren, ergab ein negatives Resultat; nach mehrstündigem Erhitzen auf 120—130° konnte die Base unverändert durch Uebertreiben mit Wasserdampf wiedergewonnen werden. Man könnte annehmen, dass dieses Verhalten durch die p-Stellung der Amidogruppe zum bindenden Methankohlenstoff seine Erklärung finde. Diese Erklärung ist jedoch durch eine von C. Ullmann gemachte Mittheilung [1]) nichtig geworden. Nach seinen Angaben hat er durch mehrstündiges Erhitzen von p-Toluidin, salzsauren p-Toluidin und Benzaldehyd auf 120° ein Diamidodimethyltriphenylmethan erhalten.

Die Basen, welche ich zu den Condensationsversuchen anwandte, waren m-Halogenaniline, m-Toluidin, Dimethyl-m-toluidin und m-Anisidin.

Zur Darstellung des m-Toluidins ging ich vom p-Toluidin aus. Dieses wurde in die Acetylverbindung übergeführt und p-Acettoluid durch gemässigte Nitrirung in das m-Nitro-p-acettoluid verwandelt, welches beim Verseifen mit Kalilauge das m-Nitro-p-toluidin liefert. Mittelst der Diazo-Verbindung wurde aus letzterem die Amidogruppe eliminirt und das erhaltene m-Nitrotoluol mittelst Zinnchlorür reduzirt.

Die Dimethylirung des m-Toluidins geht leicht von Staten. Das Dimethyl-m-toluidin nebst verschiedenen Derivaten ist bereits von C. Wurster und C. Riedel [2]) beschrieben worden. Ueber den Siedepunkt des Dimethyl-m-toluidins finden sich widersprechende Angaben. Beilstein gibt 206°, Wurster und Riedel geben 215° als Siedepunkt an; letztere Temperatur stimmte mit meinen Beobachtungen überein.

Die angewandten Halogenaniline gewann ich aus den entsprechenden Halogennitrobenzolen. Diese waren aus m-Nitranilin mittelst der bequemen und eine gute Ausbeute erzielenden Sandmeier'schen Methode dargestellt.

Das Dimethyl-m-chloranilin ist nebst einigen Derivaten bereits von H. von Baur und W. Städel [3]) beschrieben.

---

1) Berichte 12, 1796 und 13, 126.
2) Berichte 16, 32.
3) Berichte 18, 2094.

Das entsprechende Nitrosoderivat unterzog ich einer spektroskopischen Prüfung und verglich damit die Absorptionsspektra des analogen Brom- und Jod-Derivats, sowie des Nitrosodimethylanilins. Es gelangten hiebei molekulare Mengen der betreffenden Verbindungen in einer Mischung von Alkohol und Chloroform gelöst zur Untersuchung, und zwar wurden die frisch bereiteten Lösungen angewandt, da dieselben nach mehrtägigem Stehen schon eine Veränderung erleiden. Diese Nitrosoverbindungen gehören zu der nicht sehr zahlreichen Gruppe derjenigen Körper, welche im Spektrum ein ununterbrochenes Transmissionsband hervorrufen. Für die Transmissionsgrenzen ergaben sich folgende in Wellenlängen ausgedrückte Werthe:

	Konzentration der Lösung	Einfache	doppelte	dreifache Schicht
Nitrosodimethylanilin	0,31gr in 100gr	750,5—494	694—500	682 - 505
Nitrosodimethyl-m-chloranilin	0,38 do.	716 - 501	681,5 - 506	671 - 507,5
Nitrosodimethyl-m-bromanilin	0,47 do.	716 - 505	681,5—510	671,5 - 510
Nitrosodimethyl-m-jodanilin	0,58 do.	716 - 506	681,5—511,5	671,5 - 516

Die Grenzen an dem weniger brechbaren Ende konnten nicht genau abgelesen werden, da hier der Uebergang von Dunkel in Roth ein ganz allmähliger und diese Grenze somit eine verwaschene war. Man sieht, dass der Eintritt von Chlor in das Nitrosodimethylanilin eine beträchtliche Verschiebung nach dem Roth bewirkt, eine Erscheinung, welche den von G. Krüss[1]) aufgestellten Satz auch für diese Verbindungen geltend macht. Eine weitere Verschiebung bewirkt das Brom und der Eintritt von Jod ruft das Maximum der Verschiebung hervor. Es findet also hier derselbe allmählige Uebergang vom Chlor zum Brom und Jod statt, wie er sich auch anderweitig hinsichtlich der chemischen und physikalischen Eigenschaften bei diesen drei Elementen kundgibt.

1) Berichte 18, 1433.

Im Uebrigen verweise ich betreffs des bei den Untersuchungen benutzten Apparates und weiterer, spektroskopisch untersuchter Nitrosoverbindungen auf die in Wiedemanns Annalen der Physik und Chemie 1887 erschienene Publikation.

Ueber das Nitrosodimethyl-m-bromanilin wäre zu bemerken, dass C. Wurster und A. Scheibe[1]) das Dimethyl-m-bromanilin nitrosirten und so eine Verbindung erhielten, welche nach ihren Angaben bei 148° schmilzt. Eine Analyse haben dieselben nicht ausgeführt, da ihnen kein weiteres Material zur Verfügung stand. Entgegen dieser Mittheilung fand ich, dass der Schmelzpunkt des aus Alkohol umkrystallisirten Nitrosoderivats bei 128° liegt.

0,2018 gr lieferten 22 cc Stickstoff bei 737 mm Druck und 18° C.

Berechnet für $C^8H^9N^2BrO$:	Gefunden:
12,22 %	12,20 %

Das bisher noch nicht beschriebene Dimethyl-m-jodanilin stellte ich dar durch Methyliren des salzsauren m-Jodanilins. Die durch Fraktioniren gewonnene Rohbase erstarrte erst nach einigen Tagen und wurde durch Umkrystallisiren aus siedendem Alkohol gereinigt. Man erhält so schön ausgebildete farblose Prismen, welche bei 37° schmelzen und bei 269° unzersetzt sieden.

0,4231 gr lieferten 0,1628 gr OH^2 und 0,6015 gr CO^2.

Berechnet für $C^8H^{10}NJ$:	Gefunden:
4,04 % H	4,27 %
38,86 „ C	38,77 „

Sein Nitrosoderivat bildet dunkelgrüne, schillernde Nadeln mit bläulicher Oberflächenfarbe. Es schmilzt unter Zersetzung bei 126° und ist sehr leicht löslich in Chloroform, wenig löslich in Alkohol und Aether.

0,2863 gr des Nitrosoderivats lieferten 24,9 cc Stickstoff bei 747 mm Druck und 17° C.

Berechnet für $C^8H^9N^2JO$:	Gefunden:
10,14 % N	9,91 % N.

Das Hydrochlorat ist in Wasser schwer löslich. —

---

1) Berichte 12, 1819.

$C^6H^3 . \overset{4}{N}H^2 . \overset{3}{Cl} . \overset{1}{N}(CH^3)^2 . 2HCl$. 5 gr Dimethyl-m-chloranilin wurden in die Nitroso-Verbindung übergeführt und dieselbe mit Zinn und Salzsäure reduzirt. Aus dem nach Zusatz von überschüssigem Alkali gewonnenen ätherischen Auszuge schied sich beim Einleiten von getrocknetem Salzsäuregas die salzsaure Base als weisses Pulver aus; dasselbe wurde im Vakuum über Aetzkalk getrocknet. Das Salz schmilzt bei 178°, scheint aber bei dieser Temperatur eine Zersetzung zu erleiden. An der Luft färbt es sich roth und zerfliesst.

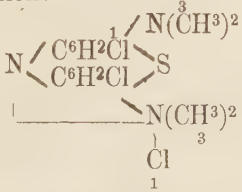
0,2352 gr lieferten mit reinem Aetzkalk geglüht 0,4129 gr Chlorsilber.

Berechnet für $C^8H^{14}Cl^3N^2$:	Gefunden:
Cl 43,55 %	43,40 %.

0,4248 gr gaben 0,2121 gr OH^2 und 0,6171 gr CO^2:

Berechnet:	Gefunden:
H 5,72 %	5,53 %
C 39,26 „	39,61 „

Die freie Base ist nicht unzersetzt destillirbar und färbt sich an der Luft bald braun. Die salzsaure, mit Schwefelwasserstoff gesättigte Lösung nahm beim Oxydiren mit Eisenchlorid eine schön violette Farbe an; durch Aussalzen mit Kochsalz schied sich die salzsaure Verbindung des Farbstoffs in Form kleiner metallglänzender Nadeln ab, die sich in Wasser mit violetter Farbe lösten. Seiner Darstellung nach besteht dieser Farbstoff aus einem gechlorten Methylenblau von der Constitution:



Das Ausgangsmaterial für die Darstellung des m-Anisidins war das m-Nitranilin. Dieses wurde mittelst der Diazo-Verbindung in m-Nitrophenol verwandelt, welches beim Erhitzen mit zerkleinertem Aetzkali und Jodmethyl das m-Nitranisol lieferte. Man findet häufig angegeben, dass die

Methylirung unter Druck vorgenommen werden soll. Nach meinen Beobachtungen ist dieses aber nicht nöthig; indem ich die Substanzen bei Wasserbadtemperatur zehn Stunden lang am offenen Rückflusskühler erhitzte, erhielt ich eine in jeder Beziehung befriedigende Ausbeute an Nitranisol. Dieses gab bei der Reduktion mit Zinkstaub und Salzsäure das m-Anisidin.

Indem ich jetzt zur Betrachtung der einzelnen Condensationsversuche übergehe, bemerke ich, dass nach den gemachten Erfahrungen die primären Amine der Meta-Reihe wenig befähigt zu sein scheinen, mit den anomalischen Aldehyden Condensationsprodukte der Triphenylmethan-Reihe zu liefern.

Während das freie m-Nitranilin schon bei Wasserbadtemperatur leicht mit dem Benzaldehyd unter Wasseraustritt das Benzylidenmetanitranilin

$$C^7H^4 . \overset{1}{N}O^2 . \overset{3}{N} : CH . C^6H^5$$

liefert, wobei also der Amidowasserstoff durch ein zweiwerthiges Radikal ersetzt wird, gelang es mir nicht, aus zwei Molekülen salzsaurem m-Nitranilin und einem Molekül Benzaldehyd eine Condensation der Triphenylmethan-Reihe zu erhalten. Ich habe darüber wiederholte Versuche theils mit, theils ohne Zusatz von Chlorzink angestellt, dabei aber entweder die unveränderten Ausgangsmaterialien, oder (bei höherer Temperatur) harzige Produkte bekommen, welche nichts Krystallisirbares enthielten. Ein gleiches Verhalten zeigten die Hydrochlorate des m-Toluidins, m-Brom-, m-Chloranilins und m-Phenylendiamins gegen Benzaldehyd. Auch bei Anwendung von Meta- oder Paranitrobenzaldehyd erhielt ich nur negative Resultate.

Diese primären Amidoverbindungen werden jedoch reaktionsfähiger nach der Ueberführung in die tertiären Amine.

Das aus Dimethyl-m-toluidin und Benzaldehyd entstehende m-Ditolylphenylmethan ist bereits vorher beschrieben.

Ebenso leicht gelingt die Condensation bei Anwendung von p-Nitrobenzaldehyd.

8 gr Dimethyl-m-toluidin und 5 gr p-Nitrobenzaldehyd wurden unter Zusatz von Chlorzink und Salzsäure vier Stunden lang auf 110° unter öfterem Umrühren erhitzt. Nachdem die unveränderten Antheile von Toluidin und Aldehyd nach vorherigem Zusatz von Ammoniak durch Wasserdampf verjagt waren, wurde die Base abfiltrirt, ausgewaschen, getrocknet und durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Benzol-Alkohol gereinigt. Sie stellt dann glänzende Blättchen von goldgelber Farbe dar, welche bei 224° schmelzen.

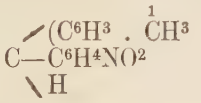
0,5576 gr gaben 1,5159 gr CO^2 und 0,3709 gr OH^2.

Berechnet für $C^{25}H^{29}N^3O^2$:	Gefunden:
H 7,19 %	7,39 %
C 74,19 „	74,17 „

0,4047 gaben 37,5 cc Stickstoff bei 726 mm Druck und 16° C.

Berechnet:	Gefunden:
N 10,42 %	10,31 %

Es entsprechen diese Zahlen der Zusammensetzung eines Tetramethyl-m-ditolyl-p-nitrophenylmethans.



Das Pikrat dieser Nitrobase erhält man beim Vermischen der in Benzol-Alkohol gelösten Base mit einer überschüssigen alkoholischen Pikrinsäurelösung in Form kleiner, lebhaft gelb gefärbter Krystalle. In Alkohol, Benzol, Aether, Ligroïn ist es schwer löslich. Es schmilzt bei 199°.

0,3312 gr gaben 0,1326 gr OH^2 und 0,6270 gr CO^2.

Berechnet für $C^{37}H^{37}N^9O^{16}$:	Gefunden:
H 4,27 %	4,44 %
C 51,56 „	51,63 „

Zur Darstellung der Leukobase ist Zinnchlorür ein geeigneteres Reduktionsmittel als Zinkstaub und Salzsäure, da bei Anwendung dieser letzteren eine theilweise Verharzung einzutreten scheint. Zur Reinigung wurde dieselbe aus Alko-

hol umkrystallisirt, aus welchem sie sich in warzigen, noch etwas gefärbten Aggregaten abschied. Eine Farbenveränderung macht sich bei der Leukobase nicht bemerkbar, auch wenn sie längere Zeit der Luft ausgesetzt ist. Sie schmilzt bei 139°.

0,3886 gr gaben 0,2978 gr OH^2 und 1,1456 gr CO^2.

Berechnet:	Gefunden:
H 8,31 %	8,49 %
C 80,42 „	80,31 „

In der alkoholischen mit Essigsäure versetzten Lösung der Leukobase rief ein Zusatz von Chloranil eine weinrothe Färbung hervor. Die Farbe war jedoch wenig beständig, nach kurzer Zeit ging das Weinroth in ein trübes Braun über. Es zeigt also diese Leukobase ein ähnliches Verhalten, wie das aus Dimethyl-m-toluidin und Benzaldehyd entstehende m-Ditolylphenylmethan.

Platindoppelsalz der Leukobase. Bei der Darstellung desselben muss man mit verdünnten, kalten Lösungen operiren, da man sonst dunkel gefärbte, harzige Fällungen erhält.

Es wurde dementsprechend die Leukobase in viel Weingeist unter Zusatz von Salzsäure gelöst, abgekühlt und allmählig in eine verdünnte weingeistige Lösung von Platinchlorid eingetragen. Hierbei schied sich ein voluminöser, gelb gefärbter Niederschlag ab. Da derselbe bei den Versuchen, ihn im Luftbade zu trocknen, schon unter 100° anfing zu schmelzen und sich zu zersetzen, so wurde er im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet.

Aber auch unter Beobachtung dieser Cautelen konnte ein Niederschlag von konstanter Zusammensetzung nicht erhalten werden; die bei wiederholten Versuchen gewonnenen Niederschläge ergaben bei der Platinbestimmung einen um mehrere Prozent wechselnden Platingehalt. Man muss somit annehmen, dass das Platindoppelsalz dieser Leukobase äusserst leicht zersetzbar ist.

Dimethyl-m-chloranilin und p-Nitrobenzaldehyd. Bei der Condensation und der Isolirung des Reaktionsproduktes wurde wie vorher verfahren. Die durch Ammo-

niak in hellgelben Flocken gefällte und getrocknete Base löste sich leicht in Benzol, schwieriger in Alkohol. Nach wiederholtem Umkrystallisiren bildete dieselbe kleine, zitrongelbe, bei 208° schmelzende Blättchen.

0,2595 gr lieferten 0,1250 gr OH^2 und 0,5886 gr CO^2.

Berechnet für $C^{33}H^{23}N^3Cl^2O^2$:	Gefunden:
H 5,14 %	5,31 %
C 62,15 „	61,84 „

0,2647 gr lieferten 21,7 cc feuchten Stickstoff bei 745 mm Druck und 11° C.

Berechnet:	Gefunden:
N 9,45 %	9,58 %.

Es entsprechen diese Zahlen einem Tetramethyldichlornitrotriphenylmethan

$$(C^6H^3 \,.\, Cl \,.\, N(CH^3)^2)^2$$
$$C\,C^6H^4 \,.\, NO^2$$
$$H$$

(die Choratome in der Meta-, die Nitro-Gruppe in der Para-Stellung). Sein Pikrat besitzt einen mehr dunkelgelben Farbenton als das Pikrat der aus Dimethyl-m-toluidin dargestellten p-Nitrobase. Es schmilzt bei 189°.

0,3031 gr lieferten 0,0993 gr OH^2 und 0,5143 gr CO^2.

Berechnet für $C^{35}H^{29}N^9O^{16}Cl^2$:	Gefunden:
H 3,21 %	3,64 %
C 46,56 „	46,27 „

Die Leukobase wurde aus der Nitrobase durch Reduktion mit Zinkstaub und Essigsäure erhalten. Ammoniak schied aus dem Reduktionsgemisch die Base als ein rein weisses Pulver ab, welches getrocknet und durch Umkrystallisiren aus einer Mischung von Benzol und Alkohol kleine, nahezu farblose Krystallaggregate lieferte. Die Base schmilzt bei 181°. Auch sie ist an der Luft sehr beständig und liefert bei der Oxydation mit Chloranil oder Bleisuperoxyd keinen Farbstoff.

0,2336 gr gaben 0,1328 gr OH^2 und 0,5691 gr CO^2.

Berechnet für $C^{23}H^{25}N^3Cl^2$:	Gefunden:
H 6,03 %	6,29 %
C 66,66 „	66,43 „

Das Platindoppelsalz der Leukobase ist ebenso leicht zersetzbar wie das aus der vorhergehenden Condensation erhaltene. Verschiedene Ausfüllungen hinterliessen nach dem Glühen einen wechselnden Gehalt an Platin.

m-Anisidin und p-Nitrobenzaldehyd. 5 gr m-Anisidin wurden mit 3 gr p-Nitrobenzaldehyd nach Zusatz von Salzsäure drei Stunden lang auf 120° erhitzt. Die mit Wasser angerührte teigige Masse wurde hierauf mit Ammoniak versetzt und so lange Wasserdampf durchgeleitet, bis der Geruch von Nitrobenzaldehyd nicht mehr auftrat. Die ausgewaschene, getrocknete braune Masse in Benzol-Alkohol gelöst lieferte nach einigem Stehen reichliche Ausscheidungen der Base in Form kleiner, gelbbrauner matter Blättchen, deren Schmelzpunkt nach zweimaligem Umkrystallisiren konstant war. Er liegt bei 189°.

0,2270 gr gaben 0,1127 gr OH^2 und 0,5519 gr CO^2.

Berechnet für $C^{21}H^{21}N^3O^4$:		Gefunden:
H	5,54 %	5,51 %
C	66,49 „	66,30 „

Der Körper hat somit die Zusammensetzung:

$$C\begin{cases}(C^6H^3)\,.\,O\,.\,\overset{1}{C}H^3\,.\,\overset{3}{N}H^2)^2\\ \overset{1}{C^6H^4}\,.\,\overset{4}{N}O^2\\ H\end{cases}$$

Durch Reduktion mit Zinkstaub und Salzsäure erhielt ich die entsprechende Leukobase. Dieselbe ist für die Oxydation sehr empfänglich und färbt sich an der Luft intensiv blauviolett. Der Eintritt von zwei Methoxyl ($O\,.\,CH^3$), obgleich in der Metastellung befähigt also hier die Leukobase, einen Farbstoff zu bilden und bewirkt einen Umschlag des Rosanilin-Farbentons von Roth in Blau. Das aus o-Anisidin und p-Nitrobenzaldehyd erhaltene o-Leukanisidin [1]) färbt sich an der Luft roth und beim Erhitzen des salzsauren Salzes auf 130° entsteht salzsaures Rosanidin, in Wasser und Alkohol mit rother Farbe löslich. Hinsichtlich der Farbnüance

1) O. Fischer, Berichte 15, 680.

steht es dem Rosanilin näher als der aus m-Leukanisidin entstehende Farbstoff.

Fasst man die diesen Versuchen nahestehenden Mittheilungen anderer Autoren und die meinerseits erhaltenen Resultate zusammen, so finden wir verschiedene charakteristische Eigenthümlichkeiten, denen wir bei der Condensation der metasubstituirten aromatischen Basen mit aromatischen Aldehyden begegnen.

In erster Stelle ist es die Schwierigkeit, überhaupt aus primären Aminen der Metareihe Condensationen der Triphenylmethan-Reihe zu gewinnen; leichter tritt eine derartige Vereinigung ein, nachdem die primären Basen in tertiäre umgewandelt sind. Ferner ist es das Verhalten der Leukobasen gegen Oxydationsmittel. Während sonst die aus Anilinen und aromatischen Aldehyden dargestellten Leukobasen mehr oder weniger das Vermögen besitzen, in Farbstoffe überzugehen, scheinen (abgesehen von den Anisidinleukobasen) die Leukobasen mit zwei Metastellungen im Benzolkern gar nicht zur Farbstoffbildung befähigt zu sein.

Anders verhalten sich jedoch die Anisidine; hier sehen wir sowol bei den o- als auch bei den m-Derivaten Farbstoffe entstehen. Schliesslich wäre noch die äusserst leichte Zersetzbarkeit der Platindoppelsalze zu erwähnen.

Bei der Darstellung der Ausgangsmaterialen, wie m-Toluidin, m-Chloranilin u. s. w. habe ich einige Beobachtungen über Reduktionsversuche der Nitrokörper angestellt und hierbei aus m-Nitrotoluol ein Chlortoluidin erhalten, welches nebst einigen seiner Derivate beschrieben werden soll. Die Reduktion des Nitrotoluols wurde mit Zinkstaub und Salzsäure vorgenommen. Aehnliche Beobachtungen sind früher schon häufiger gemacht worden, jedoch dienten in diesen Fällen stets Zinn und Salzsäure als Reduktionsmittel.

So findet man von Beilstein und Kuhlberg[1]) ein Monochlortoluidin erwähnt, welches sich bei der Reduktion eines flüssigen Nitrotoluols (o und p) bildete. Ebenso berichtet Jannasch[2]) über ein aus Nitroxylol erhaltenes Chlorxylidin. Er gibt an, dass er bei der Reduktion das Nitroxylol mit Zinn und Salzsäure gekocht habe. In Band VII der Berichte p. 1175 macht R. Fittig die Mittheilung, dass er bei der Reduktion des p-Bromnitrobenzols neben Bromanilin noch eine zweite Verbindung erhielt. Später wiederholte Versuche[3]) überzeugten ihn, dass dieses bald in grösserer, bald in geringerer Menge auftretende Nebenprodukt aus Chlorbromanilin bestand. Neuerdings beschreiben H. Goldschmidt und M. Hönig[4]) ein Chlortoluidin unbekannter Konstitution. Sie haben dasselbe durch Nitrirung

---

1) Zeitschrift für Chemie 1870, 103.
2) Annalen 176, 55.
3) Berichte 8, 15.
4) Berichte 19, 2443.

und Reduktion eines reinen o-Chlortoluols erhalten. Bezüglich seines Schmelzpunktes und seines Nitrats zeigt es übereinstimmende Eigenschaften mit dem oben erwähnten aus m-Nitrotoluol erhaltenen Chlortoluidin. Letzteres, durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Ligroin gereinigt, schmolz bei 83°.

0,2093 gr gaben mit reinem Aetzkalk geglüht 0,2123 gr Chlorsilber.

Berechnet für $C^6H^3 . Cl . CH^3 . NH^2$:	Gefunden:
Cl 25,08 %	25,18 %

0,1756 gr gaben 15,7 cc feuchten Stickstoff bei 735 mm Druck und 14° C.

Berechnet:	Gefunden:
N 9,89 %	9,90 %

0,1880 gr gaben 0,4115 gr CO^2 und 0,0951 gr OH^2.

Berechnet:	Gefunden:
H 5,65 %	5,56 %
C 59,36 „	50,42 „

Von den Salzen und Derivaten dieses Chlortoluidins habe ich folgende hergestellt:

Nitrat. Tafelförmige Krystalle. In Wasser leicht löslich. Schmelzpunkt 164°.

Sulfat. Schwer löslich in Wasser. 0,1011 gr gaben 0,0630 SO^4Ba.

Berechnet für $(C^6H^3 . Cl . CH^3 . NH^2)^2 . SO^4H^2$:	Gefunden:
SO_4H^2 25,59 %	25,80 %

Hydrochlorat. Krystallisirt in langen röthlichen Nadeln. Hinsichtlich der Löslichkeit hält es die Mitte zwischen den beiden Vorhergehenden. 0,2696 gr lieferten 0,2150 gr Chlorsilber.

Berechnet für $C^6H^3Cl . CH^3 . NH^2 . HCl$:	Gefunden:
HCl 20,50 %	20,47 %

Salzsaures Platindoppelsalz. Kleine gelbe Nadeln. Sowohl in Wasser als in Aetherweingeist leicht löslich.

Acettoluid. Durch mehrstündiges Erhitzen des Chlortoluidins mit Eisessig leicht zu erhalten. In Wasser schwer lösliche, glimmerartige Blättchen. Schmelzpunkt 92°.

Harnstoff $CO(NH . C^6H^3 . Cl . CH^3)^2$. Derselbe wurde durch Einwirkung von Phosgen auf das in Benzol gelöste Chlortoluidin erhalten.

$$4(C^6H^3 . Cl . CH^3 . NH^2) + COCl^2 = 2(C^6H^3 . Cl . CH^3 . NH^2 . HCl) + CO(NH . C^6H^3 . Cl . CH^3)^2.$$

Kleine Blättchen. Schmelzpunkt 271°.

0,1362 gr. gaben 11,25 cc Stickstoff bei 744 mm Druck und 20° C.

Berechnet:	Gefunden:
N 6,06 %	9, 24 %

Sulfoharnstoff. Kleine, seideglänzende Nadeln. Schmelzpunkt 178°.

Es steht nach den oben gemachten Angaben ausser Zweifel, dass dieses Chlortoluidin, welches das eine Mal aus einem nitrirten o-Chlortoluol, das andere Mal aus m-Nitrotoluol gewonnen wurde, dieselbe Verbindung darstellt. Somit besitzt dasselbe die Konstitution eines o-Chlor-m-toluidins (1, 2, 3).

Was die angeführte Bildungsweise der gechlorten Amidokörper bei Anwendung von Zink und Salzsäure oder Zinn und Salzsäure betrifft, so darf man diese Reaktionen wol als höchst sonderbare bezeichnen.

Meines Wissens sind über die Bildung gechlorter Amidokörper aus Nitroverbindungen mittelst Zink und Salzsäure bisher noch keine Mittheilungen gemacht worden.

Es war nun interessant, das Verhalten anderer Körper gegen Zink und andere Reduktionsmittel in salzsaurer Lösung zu erforschen. So habe ich denn eine Reihe von Versuchen angestellt, deren Resultate hier folgen. Als Reduktionsmittel wurden angewandt: Zink und Salzsäure, Eisen und Salzsäure und Zinnchlorür in salzsaurer Lösung.

	Nitrobenzol	Flüssiges Nitrotoluol (o und p)	m-Nitrotoluol	p-Nitrotoluol	α-Nitronaphtalin	o-Nitrophenol	p-Nitrophenol	m-Nitranisol.
Zinkstaub und Salzsäure	Anilin und p-Chloranilin		m-Toluidin und 1, 2, 3 Chlortoluidin	Chlorhaltiges Toluidin	Chlorhaltiges α-Naphtylamin	Reines o-Amidophenol	Reines p-Amidophenol	Reines m-Anisidin
Zinkspähne und Salzsäure	do.	Chlorhaltiges Toluidin		do.				
Eisenfeile und Salzsäure	Reines Anilin			Reines p-Toluidin				
Zinnchlorür in salzsaurer Lösung	do.		Reines m-Toluidin			do.		

Die Nitrokohlenwasserstoffe gaben demnach bei der Reduktion mit Zink und Salzsäure stets ein chlorirtes Reduktionsprodukt; anders verhielten sich jedoch die Nitrophenole und das m-Nitranisol. Die Amidoverbindungen der letzteren waren chlorfrei, obgleich ich mich bemühte, auch diese Reduktionen möglichst unter denselben Bedingungen (Temperatur, Konzentration der Säure) auszuführen.

Zum Beweise, dass die Menge der so entstehenden chlorirten Amidoverbindungen eine sehr beträchtliche sein kann, erwähne ich, dass 70 gr Nitrobenzol 29 gr Anilin und 17,5 gr reines, bei 70° schmelzendes p-Chloranilin lieferten. Einen wesentlichen Einfluss auf die geringere oder reichlichere Bildung von Chlorsubstituten übt die Temperatur aus.